

CÁLCULO DA ESPESSURA E ÍNDICE DE REFRAÇÃO EFETIVO DE ESTRUTURAS BASEADAS EM SILÍCIO POR MEIO DO AJUSTE DO ESPECTRO DE REFLETÂNCIA

Alexandre Marciente Faria¹ (IC), Danilo Roque Huanca (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá.

Amostras baseadas em silício modificado por alumínio e por oxidação térmica, bem como por corrosão química, foram caracterizados por meio das medidas de refletância com o propósito de extrair informação sobre seu índice de refração, espessura e rugosidade das interfaces. Os resultados mostram que o tratamento com alumínio produz a modificação das propriedades ópticas do silício, bem como a formação de uma superfície rugosa. Foi também observado a formação de uma camada de óxido de silício quando o substrato de silício é submetido a tratamento térmico; sua espessura varia com o tempo de oxidação. Já o processo de corrosão permite a formação de camadas porosas com espessura e porosidade dependente da densidade de corrente e do tempo de corrosão. Para o cálculo da espessura e porosidade, ou fração de particulados no substrato, o modelo proposto por Bruggeman tem se mostrado ser adequado.

Palavras-chave: Filmes finos. Índice de refração. Caracterização óptica. Silício poroso. Óxido de silício.

Introdução

No estudo da caracterização óptica, tem se observado que as características estruturais dos materiais interferem diretamente no espectro de sua refletância, de forma tal que as superfícies planas, os filmes finos e estruturas porosas de um determinado material possuem espectros de refletância com características próprias. Sua caracterização estrutural a partir dos espectros de refletância ou transmitância, conseqüentemente, possuem diferentes níveis de dificuldades. Devido a sua importância científica e tecnológica, essas estruturas foram amplamente estudadas de forma tal que diferentes modelos foram propostos para sua interpretação (ASPNES, 1982; HEAVENS, 1991; STENZEL, 2014). Para o caso de interfaces bem definidas com fronteiras abruptas, os modelos teóricos propostos têm descrito adequadamente a interação da luz com a matéria. Entretanto, a situação em que se apresentam interfaces com rugosidades e ou não-homogeneidades, esses modelos falham (ASPNES, 1982; HEAVENS, 1991), sendo necessário a introdução de fatores de correção ou até mesmo reformular os modelos estabelecidos (YEH & SARI, 1983; AL-ANI, 2008). Na atualidade, filmes finos de novos materiais têm sido desenvolvidos a fim de satisfazer requerimentos específicos. Um exemplo desses materiais é o silício poroso, cuja complexidade para sua caracterização estrutural por meio de métodos já conhecidos tem sido um desafio e de grande interesse, como se mostra nos trabalhos de KORDAS et al (2004) e PAP et al (2006).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi extrair informações sobre as propriedades ópticas (índice de refração) e estruturais (espessura e rugosidade) de superfícies de filmes finos porosos e não porosos de

silício modificadas com alumínio, filmes de óxido de silício (SiO₂) e silício poroso.

Metodologia

Um grupo formado por amostras de silício tipo p com resistividade 10 Ω.cm tratadas com alumínio a fim de modificar as propriedades ópticas da superfície após serem recozidas a 500 °C por 0,5 hora (B96), 2 horas (B79) e 8 horas (B85). Os detalhes experimentais da preparação dessas amostras podem ser encontrados na literatura (HUANCA & SALCEDO, 2017; HUANCA, 2021). Um segundo grupo de amostras está constituído por filmes de SiO₂ crescidos em substratos de silício tipo p a 1000 °C durante 10, 12 e 14 horas em ambiente de oxigênio. Finalmente, amostras de silício mesoporoso foram fabricadas por meio de corrosão eletroquímica de silício tipo p⁺, com resistividade de 0,001 Ω.cm. Os procedimentos experimentais sobre a formação dessas camadas porosas foram detalhados em recente publicação (VILLANUEVA et al, 2023).

As superfícies planas foram analisadas comparando o espectro de refletância de uma amostra não modificada com as modificadas, por meio do ajuste dos dados experimentais usando a relação da refletância com o índice de refração e os coeficientes de Fresnel (ASPNES, 1982; HEAVENS, 1991; STENZEL, 2014).

$$r_{ij} = \frac{(\hat{n}_i - \hat{n}_j)f_c}{\hat{n}_i + \hat{n}_j} \quad (1)$$

Onde \hat{n}_i, \hat{n}_j são os índices de refração complexos dos meios i e j , respectivamente, ao passo que f_c é o fator de correção que leva em conta rugosidade da superfície (Equação 2), uma vez que essas amostras apresentaram aglomerados baseados em alumínio e silício na sua superfície.

$$f_c = e^{-2k_i k_j \sigma^2 ij} \quad (2)$$

Onde σ refere-se à rugosidade e k é o vetor de onda e está dado por:

$$k_i = \frac{2\pi\hat{n}_i}{\lambda} \quad (3)$$

Onde λ é o comprimento de onda.

Como se mostra por HUANCA & SALCEDO (2017) e HUANCA (2021), o tratamento com alumínio produz a difusão desse elemento para dentro do silício, modificando assim suas propriedades ópticas. Para levar em conta esse efeito, empregou-se o modelo proposto por Bruggeman (STENZEL, 2014; VILLANUEVA et al, 2023) que é baseada na teoria do meio efetivo. Este modelo relaciona a permitividade dielétrica do alumínio, ϵ_{Al} , e do silício, ϵ_{Si} , para calcular a permitividade dielétrica efetiva, ϵ_{ef} , do material modificado e, a partir dela, calcular o índice de refração efetivo, n_{ef} , do material tratado.

$$\frac{f_{Al}(\epsilon_{Al}-\epsilon_{ef})}{\epsilon_{ef}+(\epsilon_{Al}-\epsilon_{ef})L} + \frac{f_{Si}(\epsilon_{Si}-\epsilon_{ef})}{\epsilon_{ef}+(\epsilon_{Si}-\epsilon_{ef})L} = 0 \quad (4)$$

Nesta equação, o fator geométrico é dado por L e representa as características geométricas dos objetos incrustado no material e os termos f_{Al} e f_{Si} indicam a fração volumétrica do alumínio e do silício dentro da amostra.

Para análise das camadas porosas, visto que elas são basicamente compostas por uma fase de silício e outra de ar, então o modelo de Bruggeman (Equação 4) foi também empregado para o cálculo do índice de refração efetivo, apenas substituindo a fase f_{Si} por f_{ar} , e ϵ_{Al} por ϵ_{ar} . Para esse propósito assumiram-se as camadas porosas serem homogêneas ao longo da sua espessura (VILLANUEVA et al, 2023) de forma que para o ajuste da curva experimental empregou-se o modelo expresso na Equação 5 (STENZEL, 2014; VILLANUEVA et al, 2023):

$$r_{012} = \frac{r_{01}+r_{12}e^{-2i\delta}}{1+r_{01}r_{12}e^{-2i\delta}} \quad (5)$$

Os termos r_{01} e r_{12} representam a refletividade de cada interface isoladamente, representada pela Equação (1) e temos um termo oscilatório δ , ou defasagem, representado por:

$$\delta = \frac{2\pi d \hat{n}_{film}}{\lambda} \quad (6)$$

Onde d se refere a espessura do filme fino, ao passo que \hat{n}_{film} representa seu índice de refração. A refletância é calculada por meio de $R = |r_{012}|$.

Como mencionado, nosso objetivo foi a quantificação da espessura e índice de refração efetivo das amostras sob estudo. Esse procedimento foi feito por meio do ajuste do modelo teórico com as curvas experimentais, e para esse fim utilizou-se o software *Wolfram Mathematica*.

Os espectros de refletância que correspondem aos substratos modificados com Al, com a da amostra não-tratada, são mostrados na Figura 1. Nela observa-se claramente a diferença em resposta óptica das amostras B79, B85 e B96 em relação à amostra não-modificada. Contudo, é possível notar que o perfil desses espectros não sofreu maior modificação. Conforme o ajuste dessas amostras, o mecanismo de difusão o Al é um processo com significativa complexidade, uma vez que não segue um padrão definido em função do tempo, razão pela qual o modelo teórico para a amostra B79 tem um meio afastamento do espectro de refletância experimental, ao passo que para a amostra não-modificada o ajuste mostra-se coerente com o modelo teórico. Na Tabela 1, está descrito os valores teóricos calculados. Notemos que existe uma relação entre a concentração de alumínio na amostra com a intensidade de sua refletância, que quanto maior a porcentagem, menor é a refletância. Adicionalmente, considerando que quando as incrustações dentro do substrato têm formato de agulha ou cilíndrico o fator geométrico assume $L = 0$, enquanto se tem formato esférico $L = 1/3$ (STENZEL, 2014), e comparando os valores mostrados na Tabela 1, observa-se que o Al difunde-se formando regiões alongadas, embora não com formato cilíndrico, visto que o L calculado varia entre 0,04 e 0,08.

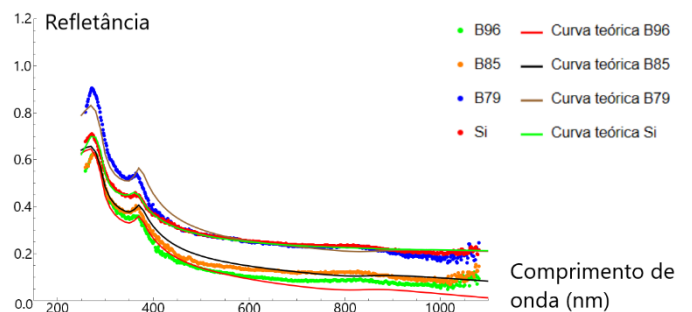


Figura 1 - Espectros da refletância das amostras de misturas de silício e alumínio.

Características	B79 (2,0 h)	B85 (8,0 h)	B96 (0,5 h)
f_{Si} (%)	77	75	68
f_{Al} (%)	23	25	35
L	0,080	0,045	0,040
Rugosidade (nm)	12	1	4

Tabela 1 - Valores teóricos encontrados das amostras de misturas de silício e alumínio.

Em relação aos filmes finos de SiO_2 (Figura 2), observa-se que o número de franjas de interferência aumenta com o tempo de oxidação. O ajuste dessas curvas usando a

Equação 5, com ajuda do índice de refração extraído da literatura (De RODRIGUEZ et al, 2015). Assim, neste caso, o parâmetro a ser extraído por meio do ajuste das curvas é a espessura. Os valores encontrados são reportados na Tabela 2. Entretanto, é necessário salientar que em todas as amostras, observa-se que o modelo teórico não se ajusta completamente com os dados experimentais. Isso pode ser atribuído a vários fatores, sendo um deles não homogeneidade em qualidade na formação de SiO₂, possivelmente associado a impurezas dentro do forno de oxidação. Entretanto, essa divergência poderia ser apenas o resultado do efeito da referência empregada para realizar as medidas, que neste caso foi um espelho de alumínio.

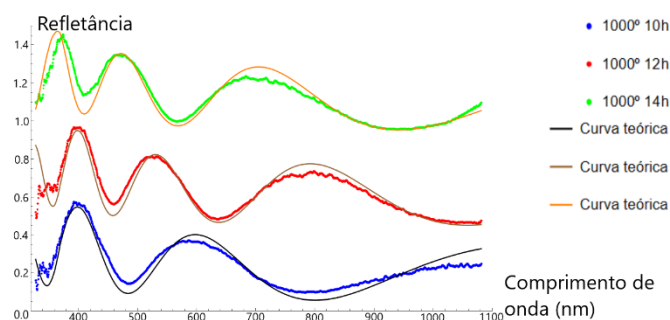


Figura 2 - Espectros da refletância das amostras de filmes finos de óxido de silício.

Tempo	10h	12h	14h
Espessura (nm)	406,0	539,4	479,8

Tabela 2 – Espessura das camadas de SiO₂ extraídos por meio do ajuste da curva de refletância.

A Figura 3 apresenta o espectro de refletância da camada de silício poroso com alta porosidade (S17), onde também é mostrada a curva de ajuste teórico (curva em negrito) feito pela Equação 5. Similarmente, na Figura 4 apresentam-se os espectros experimentais e teóricos para a amostra de baixa porosidade (S14). Uma análise visual desses espectros mostra que as principais diferenças entre elas são a quantidade de oscilações e a intensidade que os mínimos da função alcançam. A presença de um número maior de franjas de interferência, se comparada com as amostras de SiO₂, indicam a formação de camadas espessas. De fato, o ajuste com o modelo teórico para uma camada simples (Equação 5) com ajuda do modelo de Bruggeman (Equação 4) para o cálculo da porosidade e, com isso, do índice de refração efetivo, revela que a espessura do filme S17 é 5337 nm e tem porosidade de 86,7%, ao passo que para a amostra S14 sua espessura é 2709 nm e sua porosidade é 61%. Esses resultados são coerentes com a densidade de corrente e o tempo de corrosão aplicados, como se mostra em (VILLANUEVA et al, 2023).

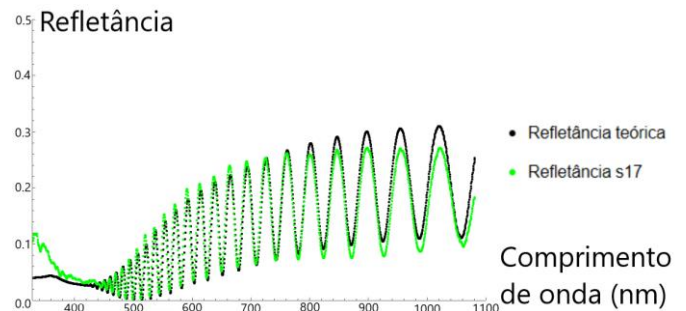


Figura 3 - Espectro da refletância da amostra de silício poroso s17.

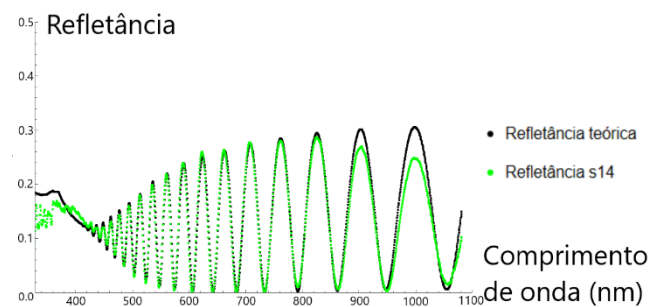


Figura 4 - Espectro da refletância da amostra de silício poroso s14.

É importante salientar que o ajuste com o modelo teórico apresenta maior verisimilitude para o caso da amostra com baixa porosidade, visto que o número de oscilações e a intensidade da refletância coincide melhor com os dados experimentais, principalmente entre o intervalo de 450 a 850 nm do comprimento de onda. Para comprimentos de ondas maiores, a amplitude da curva teórica desloca-se um pouco tanto para acima quanto para abaixo em relação à curva experimental. Como antes comentado, isso poderia ser ocasionado por conta da referência usada, mas no caso das camadas porosas também poderia indicar a presença de gradiente de porosidade.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos após a análise das várias amostras, observamos que o processo do ajuste de curva para quantificar as propriedades ópticas e estruturais é uma ótima alternativa aos métodos destrutivos. Nessa tarefa, para sistemas compostos por várias fases, o método de Bruggeman tem se mostrado ser uma ótima ajuda. Contudo, a qualidade do ajuste das curvas depende das características das amostras, bem como da referência usada para realizar as medidas. Nesse sentido, é necessário tomar cuidado na interpretação dos resultados de modo a não confundir esses artefatos como parte da amostra.

Agradecimento

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e a UNIFEI pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

A minha família, Lorena e Sofia por todo apoio e por me ajudarem nos momentos difíceis.

Ao Professor Dr. Danilo Huanca por todos os ensinamentos, paciência e conselhos.

A Deus pela fé.

A todos os meus amigos que me deram forças.

Referências

STENZEL, Olaf. **Optical Coatings: Material Aspects in Theory and Practice**. Berlin: Springer, 2014. 391 p.

HEAVENS, O. S. Optical properties of thin films. Ner York: Dover Publications INC, 1991. 275 p.

ASPINES, D. E. Optical properties of thin films. *Thin Solid Films*, v. 89, p. 249-262, 1982.

YEH, P.; SARI, S. Optical properties of stratified media with exponentially graded refractive index. *Applied Optics*, v. 22, p. 4142-4145, 1983.

Al-Ani, S. K. Method form determining the refractive index of thin solid films. *Iraqi Journal of Applied Physics*, v. 4, p. 17-23, 2008.

KORDAS, K.; PAP, A. E.; BEKE, S.; LEPPÄVUORI, S. Optical Properties of porous silicon. Part I: Fabrication and investigation of single layers. *Optical Materials*, v. 25, p. 251-255, 2004.

PAP, A. E.; KORDAS, K.; VAHAKANGAS, J.; UUSIMAKI, A.; LEPPÄVUORI, S.; PILON, L.; SZATMÁRI, S. Optical Properties of porous silicon. Part III: Comparison of experimental and theoretical results. *Optical Materials*, v. 28, p. 506-513, 2006.

HUANCA, D. R.; SALCEDO, W. J. Physical and electrochemical characterization of crystalline silicon surfaces modified by aluminum. *Physica Status Solidi*, v. 215, 1700543, 2017.

HUANCA, D. R. Aluminum modified silicon surfaces: Optical and electrical characterization. **Applied Surface Science**, v. 565, 150496, 2021.

VILLANUEVA, J. L.M.; HUANCA, D. R.; OLIVEIRA, A. F. Thickness and porosity characterization in porous silicon photonic crystals: The etch-stop effect. **Materials Chemistry and Physics**, v. 307, 128070, 2023.

De RODRIGUEZ M. L. V.; LARRUQUERT, J. I.; MÉNDEZ, J. A.; AZNÁREZ, J. A. Self-consistent optical constants of SiO₂ and Ta₂O₅ films. *Optical Materials Express*, v. 6, p. 3622-3637, 2016.